

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-257369
(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl. H01L 31/04

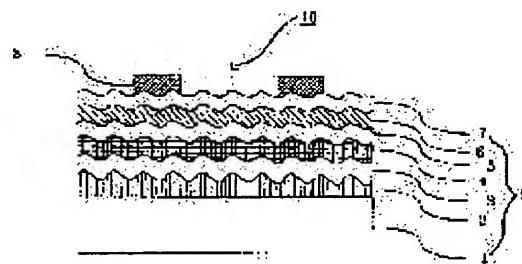
(21)Application number : 2000-067312 (71)Applicant : SHARP CORP
(22)Date of filing : 10.03.2000 (72)Inventor : NAGANO YASUE
HAYAKAWA HISASHI
TANIGUCHI HIROSHI

(54) PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transducer, which enhances the index of reflection of a reverse face metal electrode layer and the adhesion of the reverse face metal electrode layer, with respect to a resin film.

SOLUTION: In a photoelectric transducer 9, a Ti system or Si system layer 3 is formed on an insulation resin film 2 which is glued onto a metal substrate 1, and a reverse face metal electrode layer 4, a lower transparent conductive film layer 5, a photoelectric transducer layer 6 and an upper transparent conductive film layer 7 are formed on the Ti system or Si system layer 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-257369

(P2001-257369A)

(43)公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51)Int.CL' H01L 31/04

識別記号

F I
H01L 31/04マーク一(参考)
M 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2000-67312(P2000-67312)

(22)出願日 平成12年3月10日 (2000.3.10)

(71)出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号(72)発明者 長野 射撃
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内(73)発明者 早川 尚志
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内(74)代理人 100085248
弁理士 野河 信太郎

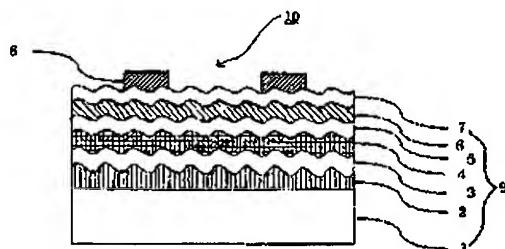
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】裏面金属電極層の反射率と、樹脂フィルムに対する裏面金属電極層の密着性とを向上させた光電変換素子を提供すること。

【解決手段】金属基板1の上に接着させた絶縁性樹脂フィルム2の上にT1系あるいはS1系層3を形成し、そのT1系あるいはS1系層3の上に裏面金属電極層4、下部透明導電膜層5、光電変換層6及び上部透明導電膜層7を形成した光電変換素子9。



(2)

特開2001-257369

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板上の樹脂フィルム上にT₁系あるいはS₁系層が形成されており、その上に裏面金属電極層、下部透明導電膜層、光電変換層、上部透明導電膜層が形成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】上記裏面金属電極層がA₁であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】上記樹脂フィルムが、樹脂中にシリカ微粒子を分散させることにより樹脂表面に凹凸が形成されたことを特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

【請求項4】上記樹脂フィルム表面の凹凸が中心面平均粗さRaで20～50nm、あるいは表面粗さRmaxでは200～500nmの範囲であることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】上記T₁系あるいはS₁系層が50～300nmの厚さであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の光電変換素子。

【請求項6】上記裏面金属電極層が300～600nmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の光電変換素子。

【請求項7】上記光電変換層がアモルファスシリコン、あるいは、微結晶シリコンであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の光電変換素子。

【請求項8】樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板上の樹脂フィルム上に、順に裏面金属電極層、下部透明導電膜層、光電変換層及び上部透明導電膜層を備えた光電変換素子の上記樹脂フィルムの上に上記裏面金属電極層を形成するに際して、予め上記樹脂フィルムの上にT₁系あるいはS₁系層を形成し、次いで上記T₁系あるいはS₁系層の上に上記裏面金属電極層を形成することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項9】上記T₁系あるいはS₁系層、裏面金属電極層、下部透明導電膜層を連続して成膜することを特徴とする請求項8記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板上に形成された光電変換素子及びその製造方法に関する。更に詳しくは裏面金属電極層の反射率と密着性を向上させるための構造及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、低コストの太陽電池を目指してシリコン系薄膜を用いた太陽電池が開発されている。このような薄膜太陽電池では、光が透過するガラス基板を用いるスーパーストレート型及び不透光性の樹脂フィルムや金属基板等を用

いるサブストレート型太陽電池がある。後者はフレキシブル性が得られるだけでなく、低コスト化も可能ということにより有利とされている。具体的には樹脂フィルム、又は金属基板上に裏面金属電極層、下部透明導電膜層、プラズマCVD法による光電変換層及び上部透明導電膜層を積層させた構造が注目されている。このような構造は1980年以前には試作され、多くの文献等で既に公知になっている。

【0003】サブストレート型太陽電池においては、光電変換層で吸収されなかった光を再び光電変換層に戻し、変換効率を向上させるためには、裏面金属電極層としては反射率の高い金属材料を使用することが望ましい。最も高い反射率は一般的にAlを材料を用いたときに得られるが、成膜条件が整えばAlよりもAl_xと同程度の反射率を得ることができる(丸善株式会社出版、1982年度版理科年表P515参照)。そのため、裏面金属電極層としては一般的に、AlやAl_x等の高い反射率を有する金属電極材料が用いられる。

【0004】又、光電変換層よりも基板側にテクスチャー構造(微細な凹凸構造)を設たせることが一般的に行われている。テクスチャー構造として、入射光を散乱させると共に反射光を乱反射させ光路長を伸ばし光電変換層での光吸収量を増加させることができる。その際、テクスチャーの大きさが可視光線波長の半分付近のとき、光散乱効果が十分に発揮されるようになり、高い太陽電池変換効率を得られるようになる。テクスチャー構造形成方法の一つとして、金属等の基板上に蒸着法やスパッタリング法で成膜する際に裏面金属電極層自体をテクスチャー構造とする方法がある(特開平7-263729号)。この場合、基板温度を250°C以上に上げることでテクスチャー構造を形成している。一方で、樹脂フィルムに微粒子を添加することにより、基板に直接テクスチャー構造を形成する方法が検討されている(特開平11-135819号公報参照)。

【0005】このように、サブストレート型太陽電池においては、光電変換層自体の性能を上げる以外に、反射率の高い裏面金属電極層を用いる、テクスチャー構造を形成する等の方法により変換効率を上げる工夫がなされている。

【0006】不透光性の樹脂フィルムあるいは金属基板を用いたサブストレート型太陽電池においては、テクスチャー構造形成技術が確立されておらず、十分な変換効率が得られていない。テクスチャー構造形成の目的は、光路長を伸ばし光電変換層での光吸収量の増加にあるが、その大きさ、形状を適切に制御しなければ、リーク電流発生の原因となる。つまり、大きさが過当でなかったり、テクスチャー先端が鋭利であったりすると、光電変換層の被覆が不十分となったり、突き破れたりして裏面金属電極層と上部透明導電膜層が直接コンタクトすることにより光電変換素子のリーク電流が大きくなり

(3)

特開2001-257369

3

テクスチャードで得られた特性向上を損なってしまう。上述の裏面金属電極層自体をテクスチャード構造とする方法（特開平7-263729号公報参照）では、テクスチャードを形成することはできるが、局所的な突起物が形成されやすい。そのため、リーク電流が発生しやすいという問題点があった。特にA1の成膜雰囲気、成膜温度等の成膜条件や厚膜化によりヒロックと呼ばれる局所的な突起物が形成されやすい特徴をもっている。又、基板温度を250°C以上に上げる必要があるため、樹脂等の耐熱性の低い基板を使用できないという問題点があった。

【0007】上述の基板に直接テクスチャード構造を形成する方法（特開平11-135817号公報参照）では、樹脂フィルム上に直接、裏面金属電極層を形成している。この場合、樹脂フィルムからのガス放出の影響により、成膜中の金属に酸素等の不純物が混入され、十分な反射率が得られないという問題点があった。特に材料としてA1を用いた場合はガス放出の影響による反射率低下に加え、局所的凹凸成長が見られ、リーク電流発生の原因となっていた。又、薄膜太陽電池形成途中で、樹脂フィルムと裏面金属電極層の間でしばしば剥離が発生し、樹脂フィルムと裏面金属電極層の間の密着性が課題となっていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板上の樹脂フィルム上にTi系あるいはSi系層が形成されており、その上に裏面金属電極層、下部透明導電膜層、光電変換層、上部透明導電膜層が形成されていることを特徴とする光電変換素子を提供する。すなわち、本発明は、樹脂フィルムの上に、直接裏面金属電極層を形成するのではなく、Ti系あるいはSi系層を形成し、そのTi系あるいはSi系層の上に裏面金属電極層を形成することによって、裏面金属電極層の反射率を向上させると共に樹脂フィルムに対する裏面金属電極層の密着性を向上させ、それによって、高い変換効率と高い歩留まりとが得られる高品質の光電変換素子を提供しようとするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】（1）本発明において、樹脂フィルムとしては、特に限定されず、通常この分野で使用されるものが使用できるが、その樹脂フィルムの上に成膜される際の高温度、高圧力などの条件を考慮してボリイミド樹脂が好ましいものとして挙げられる。この樹脂フィルム上に形成されるTi系あるいはSi系層としては、具体的に次のものが挙げられる。すなわち、Ti系層としては、Ti_x（チタン）、Ti_xO_y（酸化チタン）Ti_xO_y（二酸化チタン）、Ti_xO_y（三酸化チタン）などのチタン酸化物、Ti_xN（窒化チタン）などの窒化物からなる層が挙げられる。

4

【0010】一方、Si系層としては、Si_x（珪素）、SiO_y（二酸化珪素）などの酸化物、Si_xN_y（窒化珪素）などの窒化物からなる層が挙げられる。これらのTi系あるいはSi系層の成膜方法としては、いずれもスパッタリング法、プラズマCVD法、蒸着法などを採用することができ、特に限定されるものではない。

【0011】Ti系あるいはSi系層の上に形成される裏面金属電極層としては、特に限定されず、通常この分野で使用されるAl、Ag、Cuなどが使用できるが、より高い反射率を得ることができるのでA1の使用が好ましい。上記裏面金属電極層の上に、順に形成される、下部透明導電膜層、光電変換層及び上部透明導電膜層の構成、素材及び形成方法は、特に限定されず、通常この分野で採用されるものが採用できる。

【0012】（2）本発明を、実施の形態として更に具体的に詳しく説明すれば、樹脂フィルム、あるいは樹脂フィルムが接着された金属基板の樹脂フィルム上に粗面化として凹凸が形成されており、Ti系あるいはSi系層を形成した後、A1の裏面金属電極層を形成する。その上に下部透明導電膜層、光電変換層、上部透明導電膜層を形成することにより、裏面金属電極層の高反射率化による高い変換効率が得られると共に、密着性が良く、高歩留りのサブストレート型薄膜太陽電池を提供することができる。

【0013】さらに詳しく、それらの手段について記すと以下のようになる。樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板の樹脂フィルム上にTi系あるいはSi系層を形成した後、その上に順に裏面金属電極層、下部透明導電膜層、光電変換層、及び上部透明導電膜層を形成するが、上記裏面金属電極層としてA1を使用する。

【0014】上記樹脂フィルムの樹脂中にシリカ微粒子を分散させることにより樹脂フィルムの表面を粗面化、すなわちその表面に凹凸を形成する。そして上記樹脂フィルム表面の凹凸が中心面平均粗さRaで20~50nm、あるいは表面粗さRmaxでは200~500nmの範囲であるよう構成する。上記Ti系あるいはSi系層が50~300nmの厚さであるように構成する。上記裏面金属電極層を300~600nmに構成する。上記光電変換層としてアモルファスシリコン、あるいは、微結晶シリコンを用いる。上記Ti系あるいはSi系層、裏面金属電極層、下部透明導電膜層を連続して成膜し光電変換素子を形成する。

【0015】以上のごとく、樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板の樹脂フィルム上に直接裏面金属電極層を形成するのではなくTi系あるいはSi系層を形成した後、裏面金属電極成膜を行うことで、反射率が高く、基板との密着性が良く、局所的突起物のない裏面金属電極層を得ることが本発明の要点である。

【0016】Ti系あるいはSi系層を形成することに

(4)

特開2001-257369

5

5

より、樹脂フィルム表面はT_iあるいはS_i系層で被覆される。A_iが基板表面と直接接することはなくなるため、基板からのガス放出の影響に酸素等の不純物とA_iの反応率低下を防ぐことができる。表1に樹脂フィルムが接着された金属基板上に直接A_iを成膜した場合の*

* 膜厚と波長550nmにおける反射率の関係、及び膜厚100nmのT_iを成膜した上にA_iを成膜した場合の膜厚と反射率の関係を示す。

【0017】

【表1】

T _i 膜厚(nm)	A _i 膜厚(nm)	反射率(%)
0	100	48.5
0	500	53.0
0	800	68.0
0	1000	87.5
0	1500	90.0
100	100	85.0
100	300	89.0
100	500	90.5
100	600	90.5
100	700	89.5
100	1000	87.0

【0018】樹脂フィルム付金属基板上に直接A_iを成膜した場合は膜厚1000nm以上成膜を行わなければ十分な反射率が得られない。しかし、T_i層を入れることで膜厚300nm程度のA_iでも高い反射率を得ることができることがわかる。T_iではなくS_iを用いた場合も同様の結果を得ることができる。又、樹脂フィルムが接着された金属基板上に直接膜厚500nmのA_iを成膜した場合と、膜厚100nmのT_iを成膜した上に膜厚500nmのA_iを成膜した場合について、セロハンテープを用いたテープテストを各10回行った。直接A_iを成膜した場合は6回剥離が発生したが、T_i上にA_iを成膜した場合は剥離は発生しなかった。樹脂フィルム上にT_iを形成し、その上にA_iを成膜することで密着性を向上させることができることがわかる。S_iの場合も同様の結果が得られた。

【0019】樹脂フィルム上に直接膜厚500nmのA_iを成膜した場合の波長550nmにおける反射率は73.0%である。A_iを用いた場合よりも、反応性の高いA_iを用いた場合の方が反射率低下が大きい。A_iの場合も同様の効果を得ることができるが、T_iあるいはS_i層を樹脂フィルム上に形成した場合の反射率向上効果はA_iの方が顕著である。

【0020】樹脂フィルムにシリカ微粒子を分散させることにより樹脂表面に凹凸を形成した。テクスチャーモデルによる光閉じ込め構造を得ることができる。又、シリカ微粒子は絶縁物であるため、基板の絶縁性を保持することができる。シリカ樹脂フィルム表面の凹凸は中心平均粗さR_aで20~50nm、あるいは表面粗さR_{max}では200~500nmの範囲となるようにした。これより凹凸が小さいと十分な光閉じ込め効果が得られず、大きいとリーケ電流が発生するためである。

【0021】T_iあるいはS_i層の膜厚としては50~300nmが望ましい。凹凸形状の基板を使用した場合、完全に基板表面を被覆するためには50nmの膜厚

が必要である。300nm以上成膜を行うと凹凸形状がなまり、十分な光閉じ込め構造が得られなくなる。

【0022】金属電極層の膜厚としては300~600nmが望ましい。表1より、300nmより薄いと十分な反射率が得られないことがわかる。又、600nmより厚膜化すると逆に反射率が低下していることがわかる。表面形状をSEMにより観察したところ局所的凹凸の成長が観察された。局所的凹凸の成長により光りの多重反射が発生し、見かけ上、膜の光吸収量が増加するため反射率が低下している。局所的凹凸は光電変換素子のリーケ電流の原因となるため600nm以下が望ましい。光電変換層をアモルファスシリコン、あるいは、微結晶シリコンである時に十分な効果が得られるように、上述の数値設計を行っている。

【0023】T_iあるいはS_i層、裏面金属電極層、下部透明導電層は、連続して成膜を行うことが望ましい。別の真空装置を用いると、大気中にだすことになるため、酸化物界面が形成されやすい。真空化で連続成膜を行うことによりより高い電極特性を得ることができます。

【0024】(3) 樹脂フィルムあるいは樹脂フィルムが接着された金属基板上にS_iあるいはT_iを成膜した後A_i等の裏面金属電極を形成した光電変換素子と、A_iを樹脂フィルム上に直接成膜した場合の光電変換素子の変換効率比較を行い、その効果を明らかにすることを目的とした場合の具体的な実験内容及び結果について以下に述べる。

【0025】【実施例】樹脂基板として、金属基板に樹脂フィルムによりなる樹脂層を接着したもの用いて、光電変換素子を作製した。なお樹脂基板を樹脂フィルムのみで構成してもよい。さて、図1は、得られた光電変換素子の概略断面図である。図1において、光電変換素子9は、金属基板1に樹脂層としての絶縁性樹脂フィルム2を接着させ、

(5)

特開2001-257369

7

た樹脂基板と、絶縁性樹脂フィルム3の上に形成されたT_iあるいはS_iよりなる中間層3と、この中間層の上に順に形成された裏面金属電極層4、下部透明導電膜層5、光電変換層6及び上部透明導電膜層7とからなる。なお、8は上部透明導電膜層7の上に形成された樹形集電極であり、このように樹形集電極8を光電変換素子9に取り付けてサブストレート型薄膜太陽電池10として使用する。

【0026】本実施例においては、非集積構造で変換効率を評価したが、薄膜型光電変換素子に長所の一つに集積構造形成により発流、電圧に自由度を持たせることができるという点がある。集積構造形式のためには基板に絶縁性を持たせる必要があるため、金属基板をそのまま使用するのではなく、金属基板上に絶縁性樹脂フィルムを接着した状態で使用することが望ましい。

【0027】金属基板1上に平均粒径り、3μmのシリカ微粒子を含有するポリイミド樹脂をダイコート法により塗布し硬化させて、粗面化させた、すなわち微細な凹凸を有する絶縁性樹脂フィルム2を得た。絶縁性樹脂フィルム2表面の凹凸は中心平均粗さRaで20～50nm、あるいは表面粗さRmaxでは200～500nmの範囲となるように設計されている。

【0028】次に、T_iあるいはS_iからなる中間層3を形成する。本実施例においては、DCスパッタリング法により膜厚：100nmのT_iからなる中間層3を形成した。基板温度150°C、パワー0.4W/cm²、圧力4.5mTorr、ガス流量はAr 100sccmである。S_iからなる中間層3に関しては、プラズマCVD法を用いて成膜を行った。基板温度150°C、パワー0.4W/cm²、圧力0.1mTorr、ガス流量SiH₄ 150sccm、H₂ 300sccmで膜厚：250nmとした。

【0029】本実施例においては、T_iはスパッタリング法、S_iはプラズマCVD法を用いた場合について述べたが、いずれもスパッタリング法、蒸着法、CVD法で成膜は可能である。その後、スパッタリング法により裏面金属電極層4としてA₁の成膜を行った。裏面金属電極層4としてA₁を使用することも可能であるが、A₁を用いた場合の方がより顕著な効果を得ることができる。A₁層を形成する場合の成膜条件は基板温度150°C、パワー0.5W/cm²、圧力5mTorr、ガス流量Ar 100sccmである。その上に下部透明導電膜層5を形成した。本実施例においてはDCスパッタリ*

8

*ング法を用いて、膜厚100nmのZnOを形成した。

【0030】更にこの上にプラズマCVD法によりn層、i層、p層の順番に光電変換層6を形成する。条件は、n層はパワー0.5W/cm²、圧力0.2Torr、ガス流量SiH₄ 100sccm、H₂ 300sccm、PH₃ 20sccm、i層はパワー0.4W/cm²、圧力0.1Torr、ガス流量SiH₄ 150sccm、H₂ 300sccm、p層は、パワー0.5W/cm²、圧力0.2Torr、ガス流量SiH₄ 50sccm、H₂ 20sccm、B₂H₆ 100sccmで行った。基板温度はいずれも170°Cであり、膜厚は、n層では30nm、i層では400nm、p層では10nmである。この成膜条件ではアモルファスシリコンが形成されるが、微晶シリコンの場合も同等の効果が得られる。次に裏面電極として、スパッタリング法により上部透光性透明導電膜層7としてITOを60nm形成し、最後に樹形集電極8としてAgを500nm蒸着法により形成した。

【0031】図2は従来の方法で形成した光電変換素子を比較例として示す概略断面図である。図2において、光電変換素子19は、裏面金属電極層4が絶縁性樹脂フィルム2の上に直接形成されている以外は、図1の実施例の光電変換素子9と同様の構成であり、同様の方法で形成された。なお、20は薄型太陽電池である。

【0032】図1に示す光電変換素子9を10サンプル形成したが、剥離の発生はなかった。しかし図2の光電変換素子19の10サンプルでは、光電変換層形成後に樹脂フィルム2と裏面金属電極層4の間で3サンプルに剥離が見られた。これにより図1の光電変換素子9において、T_iよりなる中間層3を形成することで密着性が向上したことが分かる。

【0033】この太陽電池をソーラーシミュレーターによりAM-1.5、100mW/cm²の擬似太陽光を照射し、短絡電流密度J_{sc}(mA/cm²)、開放電圧V_{oc}(V)、曲線因子F_f、F_r、変換効率η(%)の測定を行った。発電領域面積は1cm²である。得られた結果を表2に示す。各数値は、実施例及び比較例共に10サンプルを形成し、図1の構造では10サンプルの平均値、図2の構造では剥離しなかった7サンプルの平均値を示している。これにより、図1の構造の方が高い変換効率を得られることがわかる。

【0034】

【表2】

	J _{sc}	V _{oc}	F _f	η
図1構造	18.8	0.89	0.89	10.3
図2構造	15.9	0.88	0.88	9.5

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂フィルムの上に、直接裏面金属電極層を形成するのではなく、T_i系あるいはS_i系層を形成し、そのT_i系あるいはS_i系層の

上に裏面金属電極層を形成することによって、裏面金属電極層の反射率を向上させると共に樹脂基層に対する裏面金属電極層の密着性を向上させ、それによって、高い変換効率と高い歩留まりとを得ることができる高品質の

(6)

特開2001-257369

9

10

光電変換素子を提供できる。

* 3 T：あるいはS：層よりなる中間層

【図面の簡単な説明】

4 裏面金属電極層

【図1】本発明に係る光電変換素子の実施の形態を示す、断面による模式図である。

5 下部透明導電膜層

【図2】図1の実施の形態に対する比較例を示す図1相当図である。

6 光電変換層

【符号の説明】

7 上部透明導電膜層

1 金属基板

8 楔形集電極

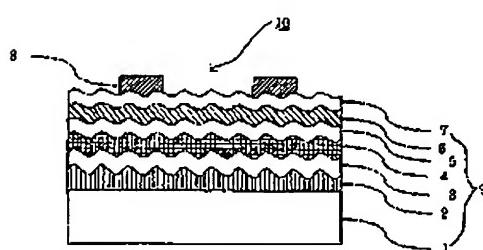
2 絶縁性樹脂フィルム

9 光電変換素子

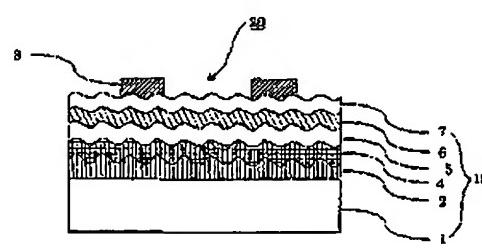
*

10 サブストレート型薄型太陽電池

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 谷口 洋
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA04 AA05 CA16 CB12 CB14
CB15 FA03 FA06 FA14 FA18
FA19 FA23 GA06 GA16